

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C09K 19/42, 19/34, 19/30 C09K 19/20, 19/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 03769 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1986 (03.07.86)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE85/00550</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Dezember 1985 (20.12.85)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 34 47 359.9</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 24. Dezember 1984 (24.12.84)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE-SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : SCHEUBLE, Bernhard [DE/DE]; Am Grenzweg 18, D-6146 Alsbach (DE). WEBER, Georg [DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Strasse 38, D-6106 Erzhausen (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). WACHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestrasse 34, D-6103 Griesheim (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE-SCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE PHASE</p> <p>(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINE PHASE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Liquid crystalline phases characterized in that they have at least one compound of formula (I), wherein R¹ is an alkyl having between 1 and 12 atoms of carbon, one or two non adjacent CH₂ groups which may be replaced by O atoms or -CO-, -O-CO-, -CO-O- and/or -CH=CH- groups, A^o and A¹ represent independently from each other, Cy, Dio, Pyr or Phe, Z is -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- or a single bond, X¹ is F, Cl, -CN or -NCS, X² is F, Cl and in the case where X¹ = NCS, H² is also H, m is equal to 0 or 1, Cy is trans-1,4-cyclohexylene, Pyr is pyrimidine-2,5-diyli or pyridine-2,5-diyli, Dio is trans-1,3-dioxane-2,5-diyli and Phe is 1,4-phenylen, and at least one compound having the formula (II), wherein R² is alkyl having between 1 and 12 atoms of carbon, one or two non adjacent CH₂ groups which may be substituted by O atoms, -CO-, -O-CO-, -CO-O- and/or -CH=CH-; R³ is alkyl having between 1 and 12 atoms of carbon, one or two non adjacent C₂ groups which may be substituted by O atoms, -CO-, -O-CO-, -CO-O- and/or -CH=CH- groups, F, Cl or CN; A² and A³ are Phe or Cy, n is equal to 0, 1 or 2 and Z, Dio, Phe and Cy have the meanings given hereabove. Said phases have particularly low threshold tensions.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Flüssigkristalline Phasen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Komponente der Formel I, worin R¹ Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, A^o und A¹ jeweils unabhängig voneinander Cy, Dio, Pyr oder Phe, Z -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- oder eine Einfachbindung, X¹ F, Cl, -CN oder -NCS, X² F, Cl und im Falle X¹ = NCS auch H, m O oder 1, Cy trans-1, 4-Cyclohexylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyli oder Pyridin-2,5-diyli, Dio trans-1,3-Dioxan-2,5-diyli und Phe 1,4-Phenylen bedeutet, und mindestens eine Komponente der Formel (II), worin R² Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, R³ Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, F, Cl oder CN, A² und A³ jeweils Phe oder Cy, n O, 1 oder 2 bedeutet, und Z, Dio, Phe und Cy die angegebenen Bedeutungen haben, weisen besonders niedrige Schwellenspannungen auf.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	ML Mali
AU Australien	GA Gabun	MR Mauritanien
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	MW Malawi
BE Belgien	HU Ungarn	NL Niederlande
BG Bulgarien	IT Italien	NO Norwegen
BR Brasilien	JP Japan	RO Rumänien
CF Zentrale Afrikanische Republik	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SD Sudan
CG Kongo	KR Republik Korea	SE Schweden
CH Schweiz	LI Liechtenstein	SN Senegal
CM Kamerun	LK Sri Lanka	SU Soviet Union
DE Deutschland, Bundesrepublik	LU Luxemburg	TD Tschad
DK Dänemark	MC Monaco	TG Togo
FI Finnland	MG Madagaskar	US Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Flüssigkristalline Phase

Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Phasen (FK-Phasen) mit besonders niedriger Schwellenspannung und breiten nematischen Phasen.

- 5 Für Flüssigkristall-Anzeigeelemente (FK-Anzeigeelemente) werden in zunehmendem Maße die Eigenschaften nematischer oder nematisch-cholesterischer flüssigkristalliner Materialien ausgenutzt, ihre optischen Eigenschaften wie Lichtabsorption, Lichtstreuung, Doppelbrechung, Reflexionsvermögen oder Farbe unter dem Einfluß elektrischer Felder signifikant zu verändern. Die Funktion derartiger Anzeigeelemente beruht dabei beispielsweise auf den Phänomenen der dynamischen Streuung, der Deformation aufgerichteter Phasen, dem Guest-Host-Effekt, dem Schadt-Helfrich-Effekt in der verdrillten Zelle oder dem cholesterisch-nematischen Phasenübergang.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- Für die technische Anwendung dieser Effekte in elektronischen Bauelementen werden flüssigkristalline Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder. Ferner wird von technisch verwendbaren flüssigkristallinen Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten Temperaturbereich, eine möglichst niedrige Viskosität, eine relativ niedrige optische Anisotropie, eine hohe Steilheit der elektrooptischen Kennlinie und ein aus-

- 2 -

reichendes Lösungsvermögen für pleochroitische Farbstoffe gefordert. Schließlich dürfen sie im Bereich des sichtbaren Lichtes keine Eigenabsorption aufweisen, d.h. sie müssen farblos sein.

- 5 In keiner der bisher bekannten Reihen von Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophase gibt es eine Einzelverbindung, die allen diesen Erfordernissen entspricht. Es werden daher in der Regel Mischungen von zwei bis fünfundzwanzig, vorzugsweise drei bis fünfzehn, Verbindungen hergestellt,
- 10 um als flüssigkristalline Phasen verwendbare Substanzen zu erhalten. Hierzu mischt man gewöhnlich mindestens eine Verbindung mit niedrigem Schmelz- und Klärpunkt. Hierbei wird normalerweise ein Gemisch erhalten, dessen Schmelzpunkt unter dem der niedriger schmelzenden Komponente liegt, während der Klärpunkt zwischen den Klärpunkten der Komponenten liegt. Optimale Phasen lassen sich jedoch auf diese Weise nicht leicht herstellen, da die
- 15 Komponenten mit den hohen Schmelz- und Klärpunkten den Gemischen häufig auch eine hohe Viskosität verleihen. Dadurch werden die Schaltzeiten der damit hergestellten elektrooptischen Anzeigeelementen in unerwünschter Weise verändert.
- 20 Zur Verminderung der Schwellenspannung werden in bisher bekannten FK-Phasen stark polare nematische Verbindungen mit terminaler Cyan-Gruppe zugesetzt. Das effektive Dipolmoment dieser Verbindungen wird jedoch durch eine mehr oder weniger starke anti-
- 25 parallele Assoziation dieser Moleküle deutlich vermindert, so daß relativ große Anteile polarer Verbindungen zugesetzt werden müssen. Hieraus resultieren wieder verschiedene Nachteile, wie ungünstige
- 30

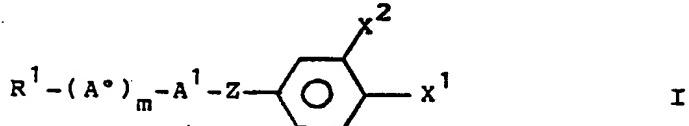
- 3 -

- elastische Eigenschaften der FK-Phasen, hohe Viskosität. Beim Zusatz von p-Alkylbenzoësäure-4-cyan-3-fluorphenylestern als stark polare Komponenten zu ZLI-1957/5 (im Handel befindliche
5 Mischung von E. Merck, Darmstadt, enthaltend Phenylcyclohexan-, Cyclohexylbiphenyl-, Bis-cyclohexylbiphenylverbindungen und Cyclohexylbenzoësäure-phenylester) konnte gezeigt werden (H. Schad and S.M. Kelly, J. Chem.Phys. 81 (3), 1514 - 15 (1984), daß die Schwellenspannung vermindert wird,
10 was durch einen reduzierten Assoziationsgrad der zugesetzten Verbindungen erklärt wird. Jedoch auch diese FK-Phasen genügen nicht gleichzeitig allen oben angegebenen Erfordernissen. Insbesondere weisen sie für viele Anwendungen nach wie vor zu hohe Schwellenspannungen auf und außerdem sind die Kennliniensteilheiten aufgrund des verhältnismäßig großen Verhältnisses der elastischen Konstanten für die Biegung (K_3) und die Spreizung (K_1) K_3/K_1 für hochinformative Displays nicht ausreichend. Die bisher bekannten Mischungen sind daher mit einer zu hohen Schwellenspannung und/oder einer
15 zu schlechten Kennliniensteilheit (gekennzeichnet durch ein zu hohes K_3/K_1) behaftet.
20 25 Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach flüssigkristallinen Phasen mit hohen Klärpunkten, niederen Schmelzpunkten, niedriger Viskosität (und damit kurzen Schaltzeiten) und niedriger Schwellenspannung, die gleichzeitig günstige elastische
30 Eigenschaften aufweisen.

- 4 -

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssig-kristalline Phasen herzustellen, die eine nematische Phase im geforderten Temperaturbereich aufweisen und die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur 5 in geringerem Maße aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß Flüssigkristallphasen mit besonders günstigen Kombinationen von Materialeigenschaften, insbesondere breiten Mesophasenbereichen, außergewöhnlich niedriger Schwellenspannung und günstigen elastischen Eigenschaften erhalten werden, wenn sie mindestens eine Komponente der 10 Formel I



worin R^1 Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin 15 auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können,

A° und A^1 jeweils unabhängig voneinander Cy, 20 Dio, Pyr oder Phe,

Z -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- oder eine Einfachbindung,

x^1 F, Cl, -CN oder -NCS,

x^2 F, Cl und im Falle $\text{x}^1 = \text{NCS}$ auch H,

m 0 oder 1,

Cy trans-1,4-Cyclohexylen,

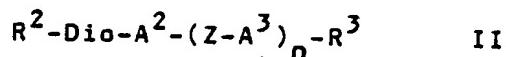
Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl,

Dio trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl und

Phe 1,4-Phenylen bedeutet,

- 5 -

und mindestens eine Komponente der Formel II
enthält



worin R^2 Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin
5 auch eine oder zwei nicht benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch O-Atome, -CO-,
-O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen
ersetzt sein können,

R^3 Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin
10 auch eine oder zwei nicht benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch O-Atome, -CO-,
-O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen
ersetzt sein können, F, Cl oder CN,
15 A^2 und A^3 jeweils Phe oder Cy,
 n 0, 1 oder 2 bedeutet, und.

Z, Dio, Phe und Cy die angegebenen Bedeutungen haben,
enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind somit die oben be-
schriebenen Flüssigkristallphasen, die gegebenenfalls
20 auch einen oder mehrere pleochroitische Farbstoffe
enthalten können (Guest-Host-Systeme), sowie die Ver-
wendung dieser Phasen in Flüssigkristallanzeige-
elementen.

Ferner sind Gegenstand der Erfindung Flüssigkristall-
25 anzeigeelemente, insbesondere elektrooptische An-
zeigeelemente, die solche Phasen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Guest-Host-Systeme enthalten
in der Regel 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10,
30 insbesondere 1 bis 7 Gewichtsprozent pleochroiti-
sche Farbstoffe.

- 6 -

Vorzugsweise werden die pleochroitischen Farbstoffe des erfindungsgemäßen Guest-Host-Systems so gewählt, daß sie einen geeigneten Teil des sichtbaren Spektrums abdecken und daß die Absorption in diesem Bereich mehr 5 oder weniger konstant ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Guest-Host-Systeme erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die gewünschten Mengen der verschiedenen pleochroitischen Farbstoffe im Host-Material gelöst, 10 zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Es ist jedoch auch möglich, Lösungen des pleochroitischen Farbstoffes und des Host-Materials in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das 15 Lösungsmittel nach gründlicher Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation unter verminderter Druck. Selbstverständlich muß bei dieser Verfahrensweise darauf geachtet werden, daß durch das Lösungsmittel keine Verunreinigungen oder unerwünschten Dotierungsstoffe eingeschleppt werden. 20

Die einzelnen Verbindungen der Formel I und II der erfindungsgemäßen Flüssigkristallphasen sind entweder bekannt oder ihre Herstellungsweisen sind für den einschlägigen Fachmann aus dem Stand der Technik ohne 25 weiteres abzuleiten, da sie auf in der Literatur beschriebenen Standardverfahren basieren.

Entsprechende Verbindungen der Formel I werden beispielsweise beschrieben in den deutschen Patentanmeldungen P 34 05 914 und P 35 15 633; in der europäischen Patentschrift EP-PS 0 019 665; in S.M. Kelly and H.P. Schad, Helvetica Chimica Acta, 67, 1580-1587 (1984); in S.M. Kelly, ebenda, 67, 1572-1579 (1984);

- 7 -

in der japanischen OS 59-191 789 sowie
in den europäischen Offenlegungsschriften EP-OS
0 099 099 und EP-OS 0 119 756. Verbindungen der For-
5 mel II sind beispielsweise beschrieben in den deut-
schen Offenlegungsschriften DE-OS 29 44 905, DE-OS
31 12 185, DE-OS 31 46 249, DE-OS 31 50 761, DE-OS
31 50 763, DE-OS 32 07 114, DE-OS 32 27 916, DE-OS
10 33 02 218, DE-OS 33 34 054, in der Europäischen Offen-
legungsschrift EP-OS 0 122 389, im US-Patent 4,322,354
sowie in der japanischen Offenlegungsschrift
JP-56-164179.

Überraschenderweise zeigt sich, daß die erfindungs-
gemäße Kombination von Verbindungen der Formeln I
und II FK-Phasen ergibt, die zum einen breite Meso-
15 phasenbereiche mit niederen Schmelzpunkten und
niederen smektisch-nematischen Übergangstemperaturen
aufweisen, als auch bei außergewöhnlich niederen
Schwellenspannungen durch günstige Verhältnisse der
elastischen Konstanten für die Biegung (K_3) und die
20 Spreizung (K_1) gekennzeichnet sind.

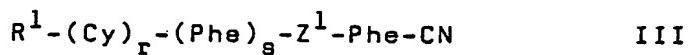
Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen FK-Phasen
mindestens zwei Komponenten, insbesondere mindestens
drei Komponenten, der Formel I und mindestens zwei
Komponenten, insbesondere mindestens vier Komponen-
25 ten der Formel II.

Der Gesamtanteil der Verbindungen der Formeln I und II
in den erfindungsgemäßen FK-Phasen beträgt vorzugs-
weise mehr als 50 %, insbeondere mehr als 58 %. Be-
sonders bevorzugt sind erfindungsgemäße FK-Phasen
30 mit einem Gesamtanteil der Verbindungen der Formeln
I und II von 80 bis 100 %.

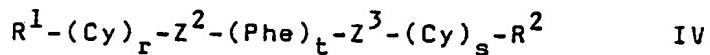
Der Anteil der Verbindungen der Formel I ist vorzugsweise
13 bis 79%, besonders bevorzugt 18 bis 55%. Der Anteil der
Verbindungen der Formel II ist vorzugsweise 29 bis 69%,
35 besonders bevorzugt 32 bis 59%.

- 8 -

Als weitere Komponenten der erfindungsgemäßen FK-Phasen neben den Verbindungen der Formeln I und II kommen Verbindungen der Formel III



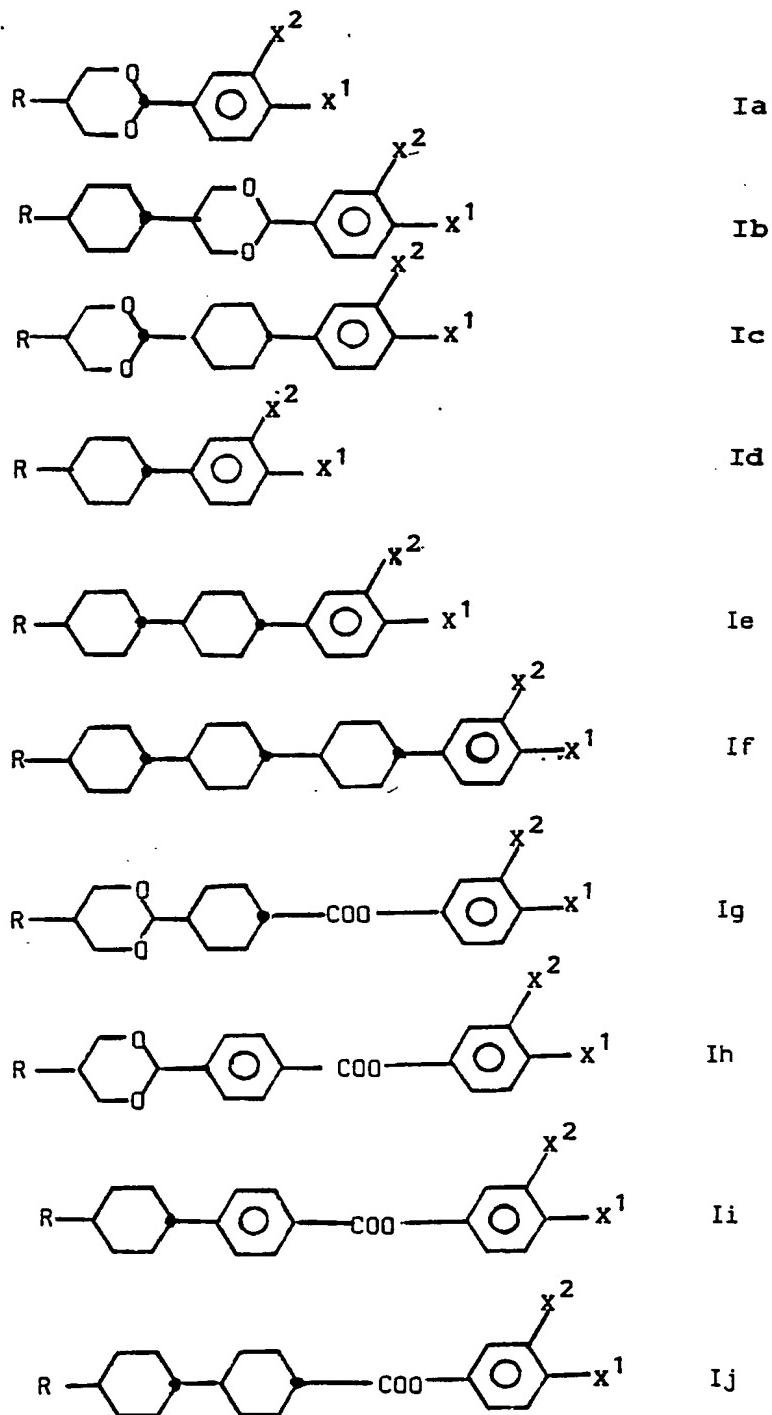
5: worin r 0, 1 oder 2,
 s 0 oder 1,
 r + s 1 oder 2,
 Z¹ -CO-O- oder eine Einfachbindung
 bedeutet, und R¹, Cy und Phe die angegebenen Be-
10 deutungen haben und/oder Verbindungen der Formel IV



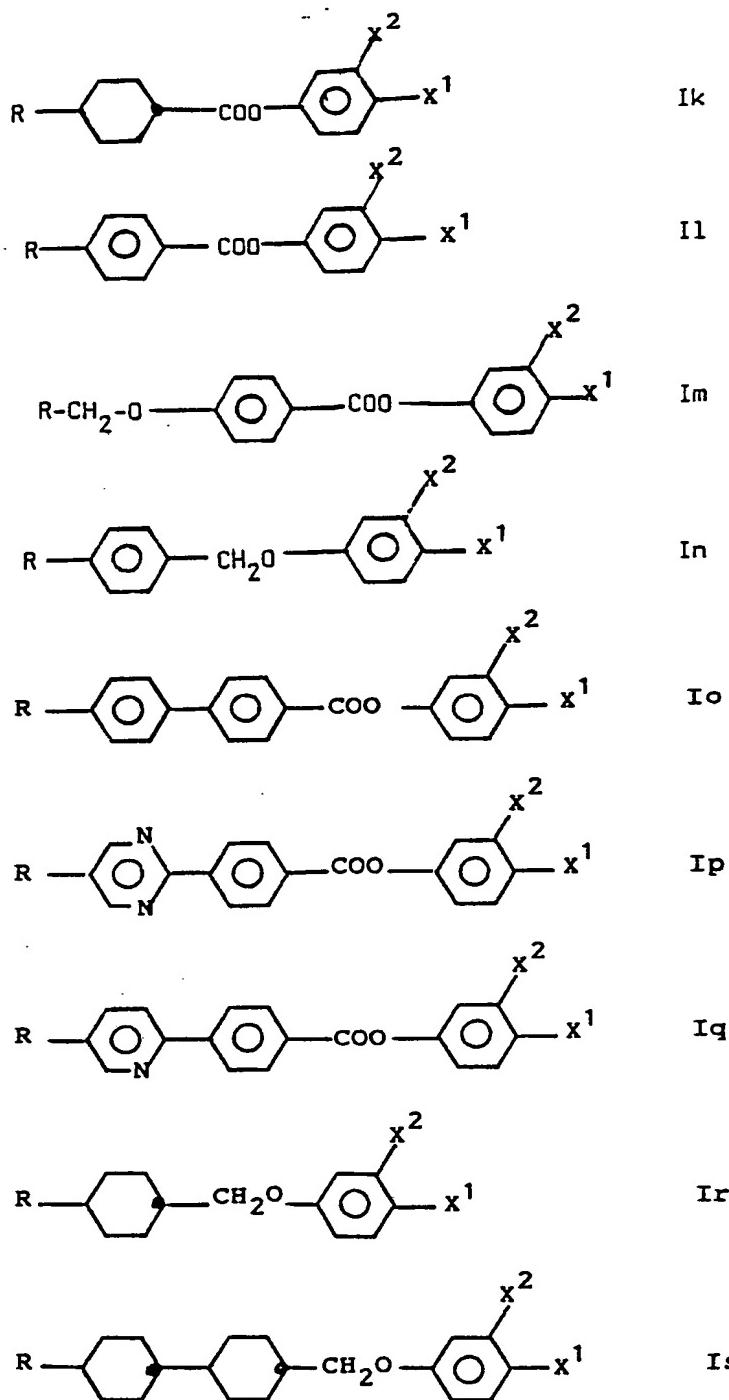
15 worin t 0, 1 oder 2,
 r + s + t 2, 3 oder 4,
 Z² und Z³ jeweils -CO-O-, -O-CO-, -CH₂CH₂-
 oder eine Einfachbindung
 bedeuten, und R¹, R², Cy, Phe, r und s die ange-
 gebenen Bedeutungen haben,
 in Betracht. Vorzugsweise enthalten die erfindungs-
 gemäßen Phasen mindestens eine Verbindung der For-
20 mel III oder IV. Besonders bevorzugt sind FK-Phasen,
 die gleichzeitig jeweils mindestens eine Verbindung
 der Formel III und IV enthalten.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln Ia bis Is:

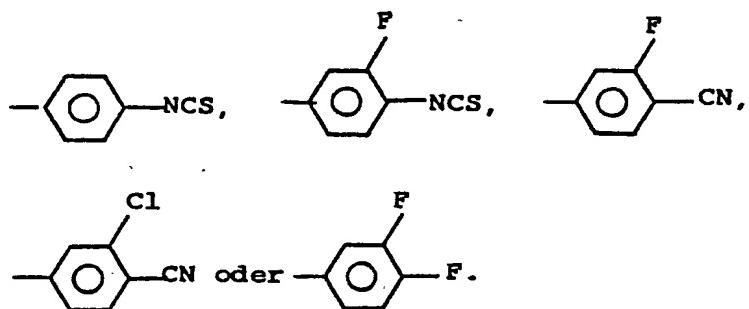
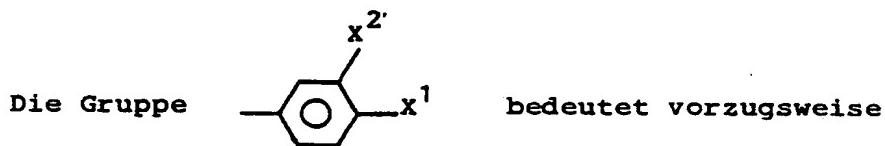
- 9 -



- 10



- 11 -



R¹ ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit
 5 2 bis 7 C-Atomen. Z ist bei Verbindungen der
 Formel I vorzugsweise -CO-O-, -CH₂-O- oder eine
 Einfachbindung. X² ist vorzugsweise Fluor.

Unter den vorstehenden Teilformeln sind diejenigen
 10 der Formeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, Ig, Ih, II, Ii, Ij, Ik,
 Il, Im, Io, Ip, Ir und Is bevorzugt. Besonders be-
 vorzugt sind diejenigen der Teilformeln Ia - Ic, Ig,
 Ih, Im und Ip.

- 12 -

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind diejenigen der Teilformeln IIa bis IIac:

	R-Dio-Phe-CN	IIa
	R-Dio-Phe-R	IIb
5	R-Dio-Phe-OCH ₂ R	IIc
	R-Dio-Phe-OCOCH ₂ R	IID
	R-Dio-Cy-R	IIe
	R-Dio-Cy-OCH ₂ R	IIf
	R-Dio-Cy-CN	IIg
10	R-Dio-Cy-COOCH ₂ R	IIh
	RCH ₂ O-Dio-Cy-R	IIIi
	R-Dio-Cy-COO-Cy-R	IIj
	R-Dio-Phe-COO-Phe-CN	IIk
	R-Dio-Phe-COO-Phe-R	IIl
15	R-Dio-Phe-COO-Phe-OCH ₂ R	IIm
	R-Dio-Phe-COO-Cy-R	IIIn
	R-Dio-Cy-COO-Phe-CN	IIo
	R-Dio-Phe-Cy-R	IIp
	R-Dio-Cy-Cy-R	IIq
20	R-Dio-Phe-Phe-Cy-R	IIr
	R-Dio-Cy-Phe-CN	IIs
	R-Dio-Cy-Phe-R	IIt
	R-Dio-Cy-Phe-OCH ₂ R	IIu
	R-Phe-OCO-Dio-R	IIv
25	R-CH ₂ O-Phe-OCO-Dio-R	IIw
	NC-Phe-OCO-Dio-R	IIx

- 13 -

	NC-Phe-OCO-Dio-Phe-R	IIy
	NC-Phe-OCO-Dio-Phe-OCH ₂ R	IIz
	R-Cy-OCO-Dio-R	IIaa
	R-Cy-Cy-OCO-Dio-R	IIab
5	R-Cy-Ph-OCO-Dio-R	IIac

- Unter den vorstehenden Teilformeln sind diejenigen der Formeln IIa, IIb, IIc, IID, IIe, IIf, IIg, III, IIk, III, IIIm und IIr bevorzugt. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Teilformeln IIa, IIb, IIc, IID,
 10 IIe, IIf, IIg und III.
 m ist vorzugsweise 0 oder 1.
- Z ist bei Verbindungen der Formel II vorzugsweise eine Einfachbindung. R² ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7 C-Atomén. R³ ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 2 bis 7 C-Atomen, F, Cl oder CN, insbesondere bevorzugt CN.
 15

Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind diejenigen der Teilformeln IIIa bis IIIh:

	R-Phe-Phe-CN	IIIa
20	RCH ₂ O-Phe-Phe-CN	IIIb
	R-Cy-Phe-CN	IIIc
	R-Cy-Phe-Phe-CN	IIId
	R-Cy-Cy-Phe-CN	IIIE
	R-Phe-COO-Phe-CN	IIIf
25	R-Cy-COO-Phe-CN	II Ig
	R-Cy-Phe-COO-Phe-CN	II Ih

Bevorzugte Verbindungen der Formel IV sind diejenigen der Teilformeln IV a bis IVj:

- 14 -

	R-Cy-Ph-R	IVa
	R-Cy-Ph-OCH ₂ R	IVb
	R-Cy-Ph-Ph-R	IVc
	R-Cy-Ph-Ph-OCH ₂ R	IVd
5	R-Cy-Ph ^F —Ph-R	IVe
	R-Cy-Ph-Ph-Cy-R	IVf
	R-Cy-Ph ^F —Ph-Cy-R	IVg
	R-Cy-Cy-COO-Cy-R	IVh
	R-Cy-Cy-CH ₂ CH ₂ -Cy-R	IVi
10	R-Cy-Ph-Ph-CH ₂ CH ₂ -Cy-R	IVj

Unter den vorstehenden Teilformeln sind diejenigen der Formeln IVb, IVe, IVf, IVg, IVh und IVi bevorzugt. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Teilformeln IVe, IVf, IVg, IVh und IVi.

15 Bei den Verbindungen der vorstehenden Teilformeln bedeutet R eine geradkettige Alkylgruppe vorzugsweise mit 1 bis 7 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O- oder -CH=CH- ersetzt sein kann. Besonders bevorzugte Gruppen R sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl und n-Heptyl.

20 Bei Verbindungen der vorstehenden Teilformeln mit zwei Gruppen R haben beide Gruppen R jeweils unabhängig voneinander eine der vorstehend genannten Bedeutungen.

25 Wenn die Alkylgruppen 3 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, können diese in gerader oder verzweigter Kette angeordnet sein. In den erfindungsgemäßen Phasen werden jedoch keine Komponenten verwendet, die mehr

- 15 -

als eine verzweigte Alkylgruppe enthalten. Derartige verzweigte Alkylgruppen enthalten im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht mehr als eine Kettenverzweigung; vorzugsweise handelt es sich dabei um eine Methyl- oder Ethylgruppe in 1- oder 2-Stellung des Kohlenstoffgerüstes, so daß als verzweigte Alkylgruppen insbesondere in Frage kommen: 2-Methylpropyl, 2-Methylbutyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 1-Methylhexyl. In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Dielektrika nur eine Komponente mit einem verzweigtkettigen Alkylrest, um gewünschtenfalls optische Aktivität zu induzieren. Zu diesem Zweck werden normalerweise nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent einer Komponente mit einem verzweigten Alkylrest zugefügt.

Bei den Verbindungen der vorstehenden Teilformeln bedeutet $\begin{array}{c} F \\ | \\ -\text{Phe}-\text{+}-\text{Phe}- \end{array}$



Die erfindungsgemäßen FK-Phasen enthalten vorzugsweise nicht gleichzeitig Verbindungen der Formeln III und IV.

Bevorzugte erfindungsgemäße Phasen enthalten Verbindungen der Formel II, worin R^2 n-Alkyl und R^3 n-Alkyl, n-Alkoxy oder n-Alkanoyloxy bedeutet und/oder Verbindungen der Formel I, worin A^1 Dio bedeutet.
 R^1 und R^2 sind vorzugsweise n-Alkyl oder n-Alkoxy mit jeweils 2 bis 7 C-Atomen. R^3 ist vorzugsweise n-Alkyl, n-Alkoxy, n-Alkanoyloxy mit jeweils 2 bis 7 C-Atomen oder CN. Besonders bevorzugt ist R^2 n-Alkyl und R^3 n-Alkoxy.

- 16 -

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden 5 Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Wenn dabei eine Temperatur oberhalb des Klärpunkts des Hauptbestandteils gewählt wird, kann die Vollständigkeit des Lösevorgangs besonders leicht beobachtet werden.
- 10 Es ist jedoch auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach gründlicher Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise 15 durch Destillation unter verminderter Druck. Selbstverständlich muß bei dieser Verfahrensweise darauf geachtet werden, daß durch das Lösungsmittel keine Verunreinigungen oder unerwünschten Dotierungsstoffe eingeschleppt werden.
- 20 Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.
- 25 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecylammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern

(vgl. z.B. I. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249 - 258, (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

- 10 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. In den Beispielen sind Schmelzpunkt und Klärpunkt einer flüssigkristallinen Substanz in Grad Celsius angegeben. Die Prozentzahlen beziehen sich auf Gewichtsprozente. Die Werte der 15 Schwellenspannungen beziehen sich auf einen Beobachtungswinkel von 0°, 10% Kontrast und 20°C.

- 18 -

Beispiel 1

Eine Flüssigkristallphase, bestehend aus

- 7% trans, trans-4-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure-trans-4-propylcyclohexylester,
5 7% trans, trans-4-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure-trans-4-pentylcyclohexylester,
7% trans,trans-4-Propylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure-trans-4-propylcyclohexylester,
7% trans,trans-4-Propylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure-trans-4-pentylcyclohexylester,
10 19% trans-4-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonitril,
20% trans-4-(trans-5-Butyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonitril,
15 17% trans-4-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonitril,
7% p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester) und
9% p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
hat eine Schwellenspannung von 1,2 Volt.

20 Beispiel 2

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 12% trans-4-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonitril,
25 12% trans-4-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonitril,
22% trans-4-(trans-5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-1-pentylcyclohexan,
23% trans-4-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-1-propylcyclohexan
30 6% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,

- 19 -

- 6% 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,
6% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,
5 6% p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester) und
7% p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
hat eine Schwellenspannung von 1,3 Volt.

Beispiel 3

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 10 7% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,
7% 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,
7% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,
15 10% 4-Ethyl-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
18% trans-4-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-1-ethoxy-cyclohexan,
20 18% trans-4-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-1-butoxy-cyclohexan,
7% 2-p-Butyryloxyphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
12% 2-p-Butyryloxyphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
5% p-(trans-4-Propylcyclohexylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
25 4% p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester) und
5% p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
hat einen Schmelzpunkt von -11° und einen Klärpunkt von 85°.

- 20 -

Beispiel 4

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 12% p-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäure-
(p-propylphenylester),
5 10% p-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäure-
(p-pentylphenylester),
12% p-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäure-
(p-pentylphenylester),
11% p-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäure-
10 (p-propylphenylester,
6% p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-(fluorphenylester),
8% p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
9% p-Butylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
12% p-Pentylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
15 11% p-Hexylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester) und
9% p-Heptylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)

hat eine Schwellenspannung von 1,3 Volt.

Beispiel 5

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 20 11% 2-p-Ethoxyphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
7% 2-p-Butoxyphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
8% 2-p-Butoxyphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
5% 2-p-Hexylphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
9% 2-p-Hexylphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
25 7% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-
biphenyl,
7% 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor-
biphenyl

- 21 -

- 7% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,
11% trans-4-(trans-5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäurepropylester,
5 7% p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
9% p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
und
12% p-Pentylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
hat eine Schwellenspannung von 1,4 Volt.

10 Beispiel 6

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 13% 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
19% 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
13% 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
15 22% 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
8% 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
3% p-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-benzoësäure-(p-cyanphenylester),
4% p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoësäure-(p-cyanphenylester),
20 8% p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
5% p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester) und
5% p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
25 hat eine Schwellenspannung von 1,00 Volt, eine optische Anisotropie von 0,17, einen Phasenübergang smektisch/nematisch <-20°, einen Schmelzpunkt von -6° und einen Klärpunkt von 62°.

- 22 -

Beispiel 7

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 14% 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
18% 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5 11% 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
19% 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
6% 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
3% p-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-benzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
10 3% p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
11% p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzoësäure-(4-cyan-
3-fluorphenylester,
7% p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester) und
15 8% p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
hat eine Schwellenspannung von 0,93 Volt, eine opti-
sche Anisotropie von 0,17, einen Phasenübergang
smektisch/nematisch <-20°, einen Schmelzpunkt von -5°
und einen Klärpunkt von 61°.

20 Beispiel 8

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 8% 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,
12% 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
17% 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
25 6% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-
biphenyl,
6% 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor-
biphenyl,
6% 4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-
propylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl,
30 15% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril,
10% 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril und
20% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril
hat eine Schwellenspannung von 1,3 Volt.

- 23 -

Beispiel 9

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 14% 2-p-Butoxyphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
15% 2-p-Butoxyphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan
5 18% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril,
15% 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril,
27% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril
und
11% trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(4-cyan-3-
10 fluorphenyl)-cyclohexan

hat eine Schwellenspannung von 1,2 Volt.

Beispiel 10

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 19% p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
15% 2-p-Butoxyphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
15% 2-p-Butoxyphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
11% p-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäuren-
(p-propylphenylester),
9% p-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäuren-
20 (p-pentylphenylester),
9% p-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäuren-
(p-propylphenylester),
11% 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan und
11% 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-pentyl-1,3-dioxan
25 hat eine Schwellenspannung von 1,4 Volt.

- 24 -

Beispiel 11

Eine FK-Phase, bestehend aus

- 20% p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
12% 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
5 14% 2-p-Butoxyphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
13% 2-p-Butoxyphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
17% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril,
8% 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan,
9% 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-propyl-
10 cyclohexyl)-1,3-dioxan und
7% 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-pentyl-
cyclohexyl)-1,3-dioxan

hat eine Schwellenspannung von 1,2 Volt.

Beispiel 12

- 15 Eine FK-Phase bestehend aus

- 13,5 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
24,3 % trans-1-p-Ethylphenyl-4-propylcyclohexan,
9,0 % trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
6,3 % 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
20 8,1 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
7,2 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
9,0 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-
propylcyclohexyl)-biphenyl,
7,2 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzoësäure-(p-
25 propylphenylester),
5,4 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-
propylphenylester und
10,0 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
hat einen Klärpunkt von 77°, bis -20° keine smektische
30 Phase, eine Viskosität von 23 (72; 383) mPa·s bei
20° (0°; -20°) und eine Schwellenspannung von 1,8 Volt.

- 25 -

Beispiel 13

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus
18 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
24 % 2-p-Cyanphenyl-5-buty1-1,3-dioxan,
5 30 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenylisothiocyanat,
10 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenylisothiocyanat,
7 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
7 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester) und
10 4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl-
cyclohexyl)-biphenyl
hat einen Klärpunkt von 64°, eine Viskosität von
28 mPa.s bei 20°, eine optische Anisotropie von 0,14
15 und eine Schwellenspannung von 1,5 Volt (2. Minimum
nach Gooch-Tarry).

Beispiel 14

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus
15 % 2-(trans-4-Cyancyclohexyl)-5-propyl-1,3-dioxan,
20 18 % 2-(trans-4-Cyancyclohexyl)-5-pentyl-1,3-dioxan,
12 % 2-(trans-4-Cyancyclohexyl)-5-heptyl-1,3-dioxan,
21 % 4-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenylisothio-
cyanat,
6 % 4-(trans-5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenylisothio-
25 cyanat,
11 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzoësäure-(p-propyl-
phenylester),
7 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzoësäure-(p-pentyl-
phenylester und
30 10 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-propyl-
phenylester
hat einen Schmelzpunkt von 75°, eine Viskosität von
36 mPa.s bei 20°, eine optische Anisotropie von 0,11
und eine Schwellenspannung von 1,5 Volt (1. Minimum
nach Gooch-Tarry).

- 26 -

Beispiel 15

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 19 % 4-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenylisothiocyanat,
5 25 % 4-(trans-5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenylisothiocyanat,
4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenylisothiocyanat,
22 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenylisothiocyanat,
9 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
10 9 % 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
5 % 4,4'-Bis-(trans-4-Propylcyclohexyl)-biphenyl und
7 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
hat einen Klärpunkt von 63°, eine Viskosität von
15 23 mPa.s bei 20°, eine optische Anisotropie von 0,17
und eine Schwellenspannung von 1,4 Volt (2. Minimum).

Beispiel 16

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 12 % 2-(trans-4-Cyancyclohexyl)-5-butyl-1,3-dioxan,
20 8 % 2-(trans-4-Cyancyclohexyl)-5-pentyl-1,3-dioxan,
6 % 2-(p-Cyanphenyl)-5-butyl-1,3-dioxan,
5 % 2-(p-Cyanphenyl)-5-pentyl-1,3-dioxan,
11 % 2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-5-ethyl-1,3-dioxan,
12 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenylisothiocyanat,
25 10 % 4-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenylisothiocyanat,
10 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzonitril,
10 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
8 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
30 3 % 4,4'-Bis-(trans-4-Propylcyclohexyl)-biphenyl und
5 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl

- 27 -

hat einen Klärpunkt von 74°, eine Viskosität von 23 mPa.s bei 20°, eine optische Anisotropie von 0,12 und eine Schwellenspannung von 1,7 Volt (2. Minimum).

Beispiel 17

- 5 Eine Flüssigkristallphase bestehend aus
10 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzonitril,
17 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzonitril,
9 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
6 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
10 5 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
7 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
4 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-phenylester),
4 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-phenylester),
15 14 % trans,trans-4-Propoxy-4'-propylcyclohexylcyclohexan,
4 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
3 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
20 3 % 4,4'-Bis-(trans-4-Propylcyclohexyl)-biphenyl,
4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
5 % 4,4'-Bis-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluor-biphenyl und
25 5 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl
hat einen Klärpunkt von 84° und bis -30° keine smektische Phase.

- 28 -

Beispiel 18

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

10 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzonitril,

17 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzonitril,

5 9 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,

6 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,

5 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),

7 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),

10 4 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-phenylester),

4 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-phenylester),

14 % trans,trans-4-Propoxy-4'-propylcyclohexylcyclohexan,

15 5 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,

4 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,

3 % 4,4'-Bis-(trans-4-Propylcyclohexyl)-biphenyl,

4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,

20 4 % 4,4'-Bis-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluor-

biphenyl und

4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl-

cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl

hat einen Klärpunkt von 83°; bis -30° keine smektische

25 Phase und eine Schwellenspannung von 1,36 Volt.

Beispiel 19

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

8 % 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,

16 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,

30 18 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,

- 29 -

8 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
9 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
6 % 4-p-Cyanphenyl-4'-pentylbiphenyl,
5 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
5 phenylester),
6 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
8 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
9 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
10 und
7 % p-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(4-cyan-
3-fluorphenylester)
hat einen Klärpunkt von 64°, bis -20° keine smektische
Phase und eine Schwellenspannung von 0,92 Volt.

15 Beispiel 20

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus
8 % 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,
1.6 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
18 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
20 8 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
9 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
7 % 4-p-Cyanphenyl-4'-pentylbiphenyl,
5 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
25 7 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
8 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
9 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
und
30 5 % p-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(4-cyan-
3-fluorphenylester)
hat einen Klärpunkt von 65°, bis -20° keine smektische
Phase und eine Schwellenspannung von 0,91 Volt.

- 30 -

Beispiel 21

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

8 % 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,
16 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
5 18 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
8 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
9 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
7 % 4-p-Cyanphenyl-4'-pentylbiphenyl,
5 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
10 phenylester),
7 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
8 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
9 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
15 und
5 % p-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäure-
(4-cyan-3-fluorphenylester)

hat einen Klärpunkt von 65°, bis -20° keine smektische Phase und eine Schwellenspannung von 0,91 Volt.

20 Beispiel 22

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

8 % 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,
16 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
18 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
25 8 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
9 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
6 % 4-p-Cyanphenyl-4'-pentylbiphenyl,
5 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
30 5 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
8 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),

- 31 -

- 9 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
und
8 % p-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
- 5 hat einen Klärpunkt von 64°, bis -20° keine smektische Phase und eine Schwellenspannung von 0,86 Volt.

Beispiel 23

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 8 % 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,
10 15 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
16 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
8 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
9 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
6 % 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
15 6 % 4-p-Cyanphenyl-4'-pentylbiphenyl,
5 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-phenylester),
5 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-phenylester),
20 8 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
9 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
und
5 % p-(trans-5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
- 25 hat einen Klärpunkt von 71°, bis -20° keine smektische Phase und eine Schwellenspannung von 0,95 Volt.

Beispiel 24

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 8 % 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,
15 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
5 16 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
8 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
9 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
6 % 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
6 % 4-p-Cyanphenyl-4'-pentylbiphenyl,
10 5 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
5 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
8 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
15 9 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
und
5 % p-Hexyloxybenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-
ester)
- hat einen Klärpunkt von 65°, bis -20° keine smektische
20 Phase und eine Schwellenspannung von 0,90 Volt.

Beispiel 25

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 8 % 2-p-Cyanphenyl-5-ethyl-1,3-dioxan,
15 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
25 15 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
10 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
12 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
7 % 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
6 % 4-p-Cyanphenyl-4'-pentylbiphenyl,
30 5 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
5 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),

- 33 -

8 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
und
9 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenyleser)
hat einen Klärpunkt von 65°, bis -20° keine smektische
5 Phase und eine Schwellenspannung von 0,98 Volt.

Beispiel 26

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus
14 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
18 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
10 11 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
19 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,

6 % 4-Cyan-4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-biphenyl,
3 % p-trans-4-Ethylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),

15 3 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzoësäure-(p-cyan-
phenylester),
7 % p-Ethylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
8 % p-Propylbenzoësäure-(4-cyan-3-fluorphenylester
und

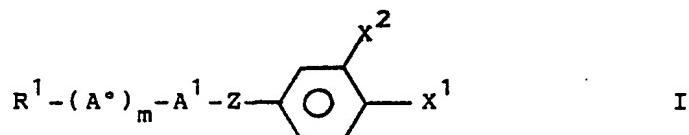
20 11 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzoësäure-(4-
cyan-3-fluorphenylester)
hat einen Klärpunkt von 61°, bis -20° keine smektische
Phase und eine Schwellenspannung von 0,93 Volt.

25 Alle in den Beispielen 1 bis 26 angegebenen FK-Phasen
zeigen günstige Mesophasenbereiche und vorteilhafte
elastische Eigenschaften.

- 34 -

Patentansprüche:

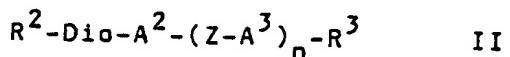
1. Flüssigkristalline Phase, dadurch gekennzeichnet,
daß sie mindestens eine Komponente der Formel I



worin R ¹	Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch O-Atome, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können,
A° und A ¹	jeweils unabhängig voneinander Cy, Dio, Pyr oder Phe,
Z	-CO-O-, -O-CO-, -CH ₂ -O-, -O-CH ₂ - oder eine Einfachbindung,
X ¹	F, Cl, -CN oder -NCS,
X ²	F, Cl und im Falle X ¹ = NCS auch H,
m	0 oder 1,
Cy	trans-1,4-Cyclohexylen,
Pyr	Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5- diyl,
Dio	trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl und
Phe	1,4-Phenylen bedeutet,

- 35 -

und mindestens eine Komponente der Formel II enthält



worin R^2 Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können,

R^3 Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, F, Cl oder CN,

A^2 und A^3 jeweils Phe oder Cy,

n 0, 1 oder 2 bedeutet, und

Z, Dio, Phe und Cy die angegebenen Bedeutungen haben.

2. Verwendung von flüssigkristallinen Phasen nach Anspruch 1 für elektrooptische Anzeigeelemente.

3. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Phase nach Anspruch 1 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/DE 85/00550

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. C 09 K 19/42; C 09 K 19/34; C 09 K 19/30; C 09 K 19/20; C 09 K 19/12

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.4	C 09 K 19

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. 13
X.P	US, A, 4490276 (Y.Y. HSU) 25 December 1984, see examples 1-6; claims 1-11	1-3
X	EP, A, 0107759 (MERCK) 09 May 1984, see page 1, lines 1-21; page 2, lines 1-8; page 25, lines 1-27	1-3

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

24 February 1986 (24.02.86)

Date of Mailing of this International Search Report

21 March 1986 (21.03.86)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 85/00550 (SA 11702)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/03/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report:	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4490276	25/12/84	None	
EP-A- 0107759	09/05/84	DE-A- 3231707 JP-A- 59062533 US-A- 4510069 DE-A- 3320024	01/03/84 10/04/84 09/04/85 06/12/84

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 85/00550

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC (Int. Cl. *) C 09 K 19/42; C 09 K 19/34; C 09 K 19/30; C 09 K 19/20; C 09 K 19/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
(Int. Cl. *)	C 09 K 19	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X, P	US, A, 4490276 (Y.Y. HSU) 25. Dezember 1984, siehe Beispiele 1-6; Patentansprüche 1-11 --	1-3
X	EP, A, 0107759 (MERCK) 9. Mai 1984, siehe Seite 1, Zeilen 1-21; Seite 2, Zeilen 1-8; Seite 25, Zeilen 1-27 -----	1-3
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
24. Februar 1986	21 MARS 1986	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. JAN HCO	